



N THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT : Andrea Zanardi)
SERIAL NO. : 10/616,775)
FILING DATE : 07/10/2003) Art Unit: 1714
TITLE : Stabilized Liquid Compositions)
Containing Active Chlorine) Examiner:
)
)

MAIL STOP NON-FEE AMENDMENT
Commissioner for Patents
P.O.Box 1450
Alexandria, Va. 22313-1450

Sir:

PRIORITY DOCUMENT

Forwarded herewith is a certified copy of Italian Patent
Appl. Ser. No. MI2002A 001693 filed July 30, 2002 based on which
Applicant claims priority under the provisions of 35 USC 119.
Entry of the document into the record is requested.

Respectfully submitted,
Walter H. Schneider

Walter H. Schneider
Attorney of Record

Tel: 740-420-7378
Atty Dock 1763



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**
MI2002 A 001693
N.



Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'acchiuso processo verbale di deposito.

26 AGO 2002

Roma, il

IL DIRIGENTE

Paolo Gianni

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI 2002A 001694 001693

REG. A

DATA DI DEPOSITO 30/07/2002

NUMERO BREVETTO

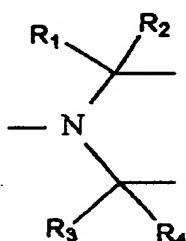
DATA DI RILASCIO 11/11/2002

D. TITOLO

"Composizioni liquide stabilizzate contenenti cloro attivo"

L. RIASSUNTO

Si descrivono composizioni liquide contenenti ipocloriti o altre sostanze rilascianti cloro attivo utili per il candeggio e la sanitizzazione dei tessuti e delle superfici, stabilizzate con composti contenenti il gruppo:



dove R1, R2, R3, R4 possono essere uguali o diversi e rappresentano il gruppo metile od etile.

M. DISEGNO



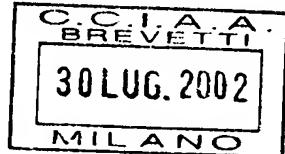
6867 M Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo: **MI 2002 A 001693**

PB/mc **"COMPOSIZIONI LIQUIDE STABILIZZATE CONTENENTI CLORO ATTIVO"**

a nome : **3V SIGMA S.p.A.**

con sede in : **Milano**

* * *



CAMPO DELL'INVENZIONE

L'invenzione si riferisce a composizioni liquide, contenenti ipocloriti alcalini o alcalino terrosi, eventualmente altre sostanze rilascianti cloro attivo quali per esempio l'acido triclorocianurico, l'acido diclorocianurico e i suoi sali alcalini, con particolare riguardo a quelle usate per il candeggio e la sanitizzazione dei tessuti e delle superfici.

BACKGROUND DELL'INVENZIONE

Composizioni liquide contenenti agenti per la sbianca chimica e la disinfezione trovano ampio impiego nella detergenza domestica o industriale, nell'igiene personale e anche nel settore farmaceutico.

Esse possono contenere, come agenti attivi, sali dell'acido ipocloroso, composti rilascianti cloro attivo quali per esempio l'acido triclorocianurico, l'acido diclorocianurico e i suoi sali alcalini, o acqua ossigenata, ovvero perossidi suoi precursori.

Le composizioni a base di ipoclorito di sodio sono le più usate a causa della loro efficacia e del basso costo.

Numerosi brevetti descrivono composizioni detergenti a base di ipoclorito, tra questi, a titolo di esempio, US 5549842, US 5279755, US 5529711, EP 0649898.

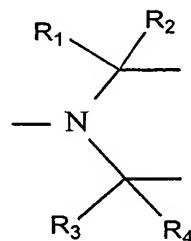
Le composizioni a base di ipoclorito tendono tuttavia a perdere nel tempo la loro viscosità iniziale, oltre a diminuire il contenuto in cloro attivo, e a modificare anche altre loro caratteristiche quali l'attività detergente e il colore.

Tra i sistemi per prevenire queste degradazioni vengono proposti, in US 6083422, stabilizzanti costituiti da una serie di benzeni variamente sostituiti con gruppi funzionali.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Oggetto della presente invenzione è un metodo per stabilizzare la viscosità di composizioni liquide contenenti ipocloriti alcalini o altri composti rilascianti cloro attivo, polimeri regolatori della viscosità ed eventualmente uno o più ulteriori ingredienti quali tensioattivi, agenti regolatori del pH, candeggianti ottici, coloranti, profumi.

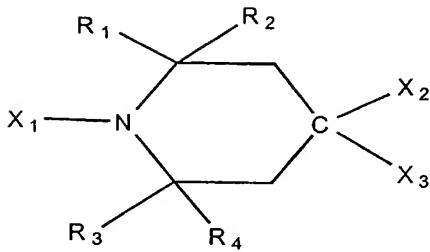
Più in particolare, la presente invenzione si riferisce alle composizioni precedentemente descritte stabilizzate mediante addizione di stabilizzanti appartenenti alla classe delle ammine impeditate contenenti il gruppo:



dove R₁, R₂, R₃, R₄ possono essere uguali o diversi e rappresentano il gruppo metile od etile.

Tra queste, rivestono speciale interesse i composti di formula I:





Formula I

dove R_1 , R_2 , R_3 , R_4 possono essere uguali o diversi e rappresentano il gruppo metile od etile.

X_1 rappresenta H, i gruppi metile od etile o l'ossigeno, il gruppo $-OH$, il gruppo OR_5 dove R_5 rappresenta il gruppo alchile C_1-C_4 lineare o ramificato o il gruppo cicloesile; X_2 rappresenta idrogeno e X_3 rappresenta i gruppi funzionali $-OH$ oppure $-NHR_5$ dove R_5 ha il significato precedentemente descritto; oppure X_2 e X_3 presi assieme rappresentano un atomo d'ossigeno $=O$.

Un altro oggetto dell'invenzione sono le composizioni liquide viscosizzate a base di ipocloriti stabilizzate come sopra descritto.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Composizioni liquide a base di ipocloriti, in particolare ipoclorito di sodio, o clorocianurati, in particolare diclorocianurato di sodio, per uso domestico o industriale da usare per la pulizia e sanitizzazione di tessuti o superfici vengono stabilizzate per mantenere le proprietà generali dei preparati, con particolare riguardo alla viscosità e caratteristiche reologiche in genere qualora detti preparati contengano regolatori di viscosità di natura polimerica, mediante aggiunta da 0,001% a 5% di composti di formula I. I composti di formula I sono facilmente solubili in acqua e possono essere aggiunti tal quali ai preparati oggetto della presente invenzione oppure

prediluiti in una conveniente quantità d'acqua.

Il contenuto in cloro attivo delle composizioni è compreso tra 0,5% e 10%, preferibilmente tra 1% e 5%. Gli stabilizzanti preferiti secondo la presente invenzione sono i composti di formula I dove R_1 , R_2 , R_3 , R_4 rappresentano il gruppo metile; X_1 rappresenta l'ossigeno oppure il gruppo OH; tra questi, particolarmente preferiti sono quelli in cui X_1 rappresenta l'ossigeno, X_2 rappresenta H e X_3 rappresenta -OH.

Il pH è sempre alcalino, preferibilmente compreso tra 10 e 14; le formulazioni a pH 12,5 sono maggiormente preferite.

Altri ingredienti opzionali generalmente usati sono tensioattivi, regolatori di viscosità, builders, e componenti minori quali candeggianti ottici, agenti sequestranti, sostanze abrasive, colori e profumi.

Come tensioattivi possono essere usati tensioattivi anionici, non ionici, anfoterici o loro miscele. La funzione dei tensioattivi è quella di aumentare le proprietà bagnanti dei preparati per la sbianca e di aumentarne le caratteristiche pulenti.

Sono tensioattivi anionici adatti allo scopo gli alchil eteri solfati, gli alchil eteri fosfati, gli alchil aril solfonati, i saponi degli acidi grassi, gli alchil solfati, le paraffine solfonate, il decildifenilossido solfonato. Esempi di tensioattivi non ionici sono gli alcoli etossilati, gli alchilfenoli etossilati, gli acidi grassi etossilati, gli esteri degli zuccheri, le alcanolammidi e i copolimeri a blocchi ossido di etilene - ossido di propilene.

Sono esempi di tensioattivi anfoteri le ammine etossilate, gli ossidi di ammine, le imidazoline. La specifica natura del tensioattivo non è critica ai fini dell'invenzione.



I regolatori della reologia sono generalmente polimeri impegati da 0,1% a 10% sul peso della composizione sbiancante. Questi polimeri possono essere addensanti non associativi come gli omopolimeri o i copolimeri di acidi carbossilici o anidridi insature come per esempio l'acido acrilico, metacrilico, l'anidride maleica, o loro esteri, con gruppi carbossilici liberi o salificati, sia in forma di polvere che di emulsione o dispersione solubile in acqua, eventualmente dopo alcalinizzazione, oppure addensanti associativi quali emulsioni acriliche idrofobicamente modificate solubili in alcali o polioli polimerici idrofobicamente modificati o polimeri uretanici modificati o loro miscele. Gli omo e co-polimeri sono generalmente reticolati in modo adatto per ottenere un determinato comportamento reologico.

Polimeri come sopra descritto sono noti in commercio, per esempio, con i marchi Carbopol, Ultrez, Acusol, Acrysol, Polygel, Synthalen, Stabylen.

I builders sono materiali che riducono la concentrazione attiva degli ioni calcio e magnesio. Qualsiasi builder noto nella tecnica può essere usato, come per esempio fosfato trisodico, pirofosfato tetrasodico, tripolifosfato sodico, silicati di sodio o i corrispondenti sali di potassio.

Esempi rappresentativi di sostanze chelanti sono i sali alcalini dell'acido nitrilotriacetico, etilendiammino tetracetico, dell'acido dietilene triamino pentacetico e gli amino-polifosfonati.

I valori di pH desiderati possono essere ottenuti con carbonati, bicarbonati, pirofosfati, idrossidi, fosfati, tetraborati o loro miscele.

Tra i candeggianti ottici sono preferiti i derivati di-stiril-difenilici.

Parte sperimentale

Per meglio evidenziare i vantaggi della presente invenzione, qui di

seguito sono riportati alcuni esempi di composizioni detergenti stabilizzate secondo l'invenzione.

Tutte le percentuali riportate sono da intendere in peso; le viscosità sono state determinate con viscosimetro Brookfield RVT a 20 r.p.m. e a 25°C ed espresse in centipoises.

Il contenuto in cloro attivo dei vari preparati è stato misurato con il noto metodo iodometrico.

Esempi dal n°1 al n° 7

Negli esempi che seguono le composizioni sono state preparate secondo la seguente procedura generale:

Ad un opportuno quantitativo di acqua è stato aggiunto un polimero addensante e, dopo accurata dispersione, uno stabilizzante secondo la presente invenzione. Si è aggiunta poi una sostanza alcalina fino a portare il pH a valori maggiori di 10 e, infine, la sostanza contenente cloro attivo, nel seguito indicato come AvCl₂ (Available Chlorine). In seguito sono state aggiunte le eventuali altre sostanze caratterizzanti la composizione, in particolare i tensioattivi.

Ciascuna composizione è stata preparata con e senza gli stabilizzanti oggetto dell'invenzione, allo scopo di evidenziare le differenze di comportamento.

In alcuni esempi è stato inserito anche un confronto con le composizioni stabilizzate con p-metossi-benzaldeide, che è lo stabilizzante descritto nei brevetti US 6083422 e WO 99/28427.

Le composizioni così preparate sono state caratterizzate in termini di viscosità e contenuto di Cloro Attivo Disponibile (AvCl₂) e successivamente

poste in stufa termostatata a 40°C, in contenitori chiusi di vetro, per simulare un invecchiamento accelerato. La durata della termostatazione è espressa in settimane e la viscosità in centipoises.

Per ciascun esempio, si riporta la formula della composizione e, nella tabella corrispondente, l'andamento nel tempo della viscosità dei preparati.

Tutte le percentuali si intendono in peso, riferite al peso delle composizioni.

Esempio n°1

Ingredienti	Composizione di riferimento	Composizione secondo arte nota	Composizione secondo l'invenzione
Polygel® DKP (1)	2%	2%	2%
TMP-NO (2)	÷		0,3%
p-metossibenzaldeide	÷	0,3%	
Sodio Ipoclorito (AvCl ₂)	5%	5%	5%
KOH (sol. 50%)	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5
Acqua demineralizzata	a 100%	a 100%	a 100%

(1) Il Polygel® DKP è un acido poliacrilico reticolato

(2) Stabilizzante di formula (I) in cui X₁ rappresenta ossigeno, X₂ è idrogeno, X₃ è OH e i gruppi R₁, R₂, R₃, R₄ rappresentano metile.

Tabella 1

settimane	Composizione di riferimento	Composizione secondo arte nota	Composizione secondo l'invenzione
	<i>viscosità</i>	<i>viscosità</i>	<i>viscosità</i>
0	820	610	1200
1	1250	820	1640
2	1750	1350	2150
3	1225	1550	2150
4	1050	1725	2150
8	0	1200	1500
12	0	1000	1640

Esempio n°2

Ingredienti	Composizione riferimento	di Composizione secondo l'invenzione
Polygel® DKP	2%	2%
TMP-NO	-	0,3%
Empigen OB (1)	3%	3%
Sodio Ipoclorito (AvCl ₂)	5%	5%
KOH (sol. 50%)	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5
Acqua demi	a 100%	a 100%

(1) Alchil-dimetilammino-ossido

Tabella 2

settimane	Composizione riferimento	di Composizione secondo l'invenzione
	viscosità	viscosità
0	820	1250
1	1250	1700
2	1850	2000
3	1350	2150
4	1150	2100
8	0	1600
12	0	1650

Esempio n°3

Ingredienti	Composizione riferimento	di Composizione secondo l'invenzione
Polygel® DKP	2%	2%
TMP-NO	-	0,3%
Aromox BW270 (1)	3%	3%
Edenor C12 (2)	1%	1%
Sodio Ipoclorito (AvCl ₂)	5%	5%
NaOH (sol. 30%)	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5
Acqua demi	a 100%	a 100%

(1) Alchil-dimetil-C12-18 ammino-ossido

(2) Acido laurico



Tabella 3

Settimane	Composizione di riferimento	Composizione secondo l'invenzione
	<i>viscosità</i>	<i>viscosità</i>
0	950	1000
1	1100	1400
2	1500	1900
3	1300	2000
4	900	2150
8	0	1700
12	0	1800

Esempio n°4

Ingredienti	Composizione di riferimento	Composizione secondo arte nota	Composizione secondo l'invenzione
Polygel® DKP (1)	2%	2%	2%
TMP-NH (2)	÷		0,3%
Oxyrite	÷	0,3%	
Sodio Ipoclorito (AvCl ₂)	5%	5%	5%
KOH (sol. 50%)	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5	Fino a pH 12,5
Acqua demì	a 100%	a 100%	a 100%

(1) Il Polygel® DKP è un acido poliacrilico reticolato

(2) Stabilizzante di formula (I) in cui X₁ e X₂ rappresentano idrogeno, X₃ è OH e i gruppi R₁, R₂, R₃, R₄ rappresentano metile.

Tabella 4

settimane	Composizione di riferimento	Composizione secondo arte nota	Composizione secondo l'invenzione
	<i>viscosità</i>	<i>viscosità</i>	<i>Viscosità</i>
0	1160	650	1080
1	1200	900	1440
2	1500	1300	1850
3	1400	1500	1800
4	1200	1450	2150
8	0	1200	1800
12	0	1000	1800

Esempio n°5

Ingredienti	Composizione di riferimento	Composizione secondo l'invenzione
Polygel® DKP	2%	2%
TMP-NH	-	0,3%
Empigen OB	3%	3%
Sodio Ipoclorito (AvCl ₂)	5%	5%
KOH (sol. 50%)	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5
Acqua demi	a 100%	a 100%

Tabella 5

Settimane	Composizione di riferimento	Composizione secondo l'invenzione
	<i>Viscosità</i>	<i>viscosità</i>
0	1160	1100
1	1200	1400
2	1500	1800
3	1700	1950
4	1800	2000
8	0	1800
12	0	1900

Esempio n°6

Ingredienti	Composizione di riferimento	Composizione secondo l'invenzione
Acusol® 820 (1)	6%	6%
TMP-NO	÷	0,3%
Sodio ipoclorito (AvCl ₂)	6%	6%
NaOH (sol. 50%)	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5
Acqua demi	a 100%	a 100%

(1) Emulsione al 30% di polimero acrilico idrofobicamente modificato

Tabella 6

settimane	Composizione riferimento	di Composizione secondo l'invenzione
	<i>viscosità</i>	<i>Viscosità</i>
0	850	900
1	900	1100
2	1200	1500
3	1300	1600
4	1100	1700
8	0	1500
12	0	1500

Esempio n°7

Ingredienti	Composizione riferimento	di Composizione secondo l'invenzione
Pemulen ® TR1 (1)	2%	2%
TMP-NO	-	0,3%
Aromox BW270	3%	3%
Edenor C12	1%	1%
Sodio Ipoclorito (AvCl ₂)	5%	5%
NaOH (sol. 30%)	fino a pH 12,5	fino a pH 12,5
Acqua demi	a 100%	a 100%

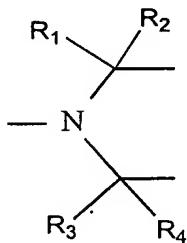
(1) Copolimero acido acrilico / stearilmacrilato

Tabella 7

settimane	Composizione riferimento	di Composizione secondo l'invenzione
	<i>Viscosità</i>	<i>viscosità</i>
0	850	900
1	950	1100
2	1100	1300
3	1100	1500
4	700	1650
8	0	1500
12	0	1500

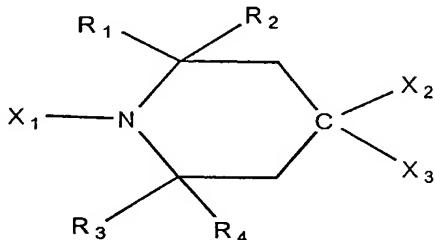
RIVENDICAZIONI

1. Metodo per stabilizzare la viscosità di composizioni liquide contenenti ipocloriti alcalini o alcalino terrosi consistente nell'addittivare le composizioni con da 0,001% a 5% in peso di composti appartenenti alla classe delle ammine impeditate contenenti il gruppo:



dove R_1 , R_2 , R_3 , R_4 possono essere uguali o diversi e rappresentano il gruppo metile od etile.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, dove l'ammina impedita ha formula generale (I):



Formula I

dove R_1 , R_2 , R_3 , R_4 possono essere uguali o diversi e rappresentano metile od etile; X_1 rappresenta H, metile, etile, un atomo di ossigeno, un gruppo $-OH$ o OR_5 dove R_5 rappresenta alchile C_1-C_4 lineare o ramificato o cicloesile; X_2 rappresenta idrogeno e X_3 rappresenta i gruppi $-OH$ oppure $-NHR_5$ dove R_5 ha il significato precedentemente descritto; oppure X_2 e X_3 presi assieme rappresentano un atomo di ossigeno.

3. Metodo secondo la rivendicazione 2 in cui i gruppi R_1 , R_2 , R_3 e R_4 rappresentano metile.

4. Metodo secondo la rivendicazione 2 dove X_1 rappresenta ossigeno, X_2 è idrogeno, X_3 è OH e i gruppi R_1 , R_2 , R_3 , R_4 rappresentano metile.
5. Metodo secondo la rivendicazione 2 dove X_1 e X_2 rappresentano idrogeno, X_3 rappresenta -OH e i gruppi R_1 , R_2 , R_3 , R_4 rappresentano metile.
6. Metodo secondo le rivendicazioni 1-5, in cui le composizioni liquide contenenti cloro attivo sono addensate con polimeri solubili o disperdibili in acqua.
7. Metodo secondo la rivendicazione 6 in cui i polimeri addensanti sono omo o co-polimeri dell'acido acrilico.
8. Metodo secondo la rivendicazione 6 in cui i polimeri addensanti sono omo o co-polimeri dell'acido acrilico reticolati.
9. Metodo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui il quantitativo di stabilizzante è compreso tra lo 0,005% e il 3% in peso.
10. Metodo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui il cloro attivo è presente in quantitativi tra lo 0,5% e il 10% in peso, riferito al peso della composizione liquida.
11. Metodo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui le composizioni liquide sono composizioni detergenti per la pulizia e disinfezione domestica e industriale.
12. Composizioni liquide detergenti per la pulizia e disinfezione domestica e industriale stabilizzate secondo le rivendicazioni da 1 a 11.

Milano, 30 luglio 2002

Il Mandatario
(Banfi Paolo)
di Bianchetti Bracco Minoja S.r.l.

